

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  C25B 9/00, 3/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/15872</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. März 2000 (23.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06684		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 10. September 1999 (10.09.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 41 302.5 10. September 1998 (10.09.98) DE			
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): INSTITUT FÜR MIKROTECHNIK MAINZ GMBH [DE/DE]; Carl-Zeiss-Strasse 18-20, D-55129 Mainz (DE).			
(72) Erfinder; und		Veröffentlicht	
(75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): LÖWE, Holger [DE/DE]; Anna-Seghers-Strasse 3, D-55276 Oppenheim (DE). KÜPPER, Michael [DE/DE]; Große Hub 6, D-65344 Eltville-Martinthal (DE). ZIOGAS, Athanassios [DE/DE]; Hegelstrasse 39a, D-55122 Mainz (DE).		Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(74) Gemeinsamer Vertreter: INSTITUT FÜR MIKROTECHNIK MAINZ GMBH; Carl-Zeiss-Strasse 18-20, D-55129 Mainz (DE).			

(54) Title: REACTOR AND METHOD FOR CARRYING OUT ELECTROCHEMICAL REACTIONS

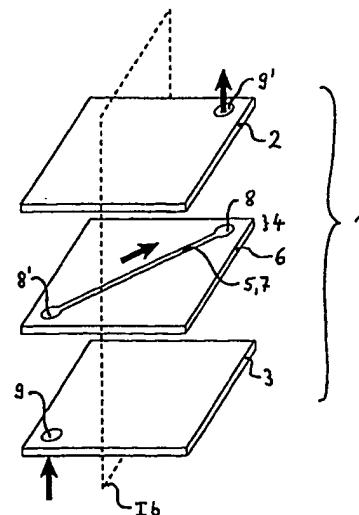
(54) Bezeichnung: REAKTOR SOWIE VERFAHREN ZUR DURCHFÜHRUNG ELEKTROCHEMISCHER UMSETZUNGEN

## (57) Abstract

Reactors for carrying out electrochemical reactions with an electrode (2) and a counter-electrode (3) are known, whereby the electrodes are separated from one another by a capillary gap (4). Such reactors do not comprise a homogeneous flow rate distribution in the capillary gap which can thus lead to a reduction of selectivity and of local temperature increases. In addition, high ohmic resistances require the use of conducting salts. The aim of the invention is provide a reactor (1) in which the voltage drop in the electrolyte is minimized and which can be better optimized over a short residence time distribution. To this end, the capillary gap (4) comprises at least one channel (5) as a reaction chamber having a height less than or equal to 200 µm. According to the inventive method, the volume flow of the educt current is measured such that that the flow of the educt current is laminar over the length of the channel (5) having a height less than or equal to 200 µm. The educt current is advantageously split up into a plurality of partial currents. In addition, the use of conducting salts can be advantageously eliminated.

## (57) Zusammenfassung

Es sind Reaktoren zur Durchführung elektrochemischer Umsetzungen mit einer Elektrode (2) und einer Gegenelektrode (3) bekannt, wobei die Elektroden durch einen Kapillarspalt (4) voneinander getrennt sind. Solche Reaktoren weisen zum einen im Kapillarspalt keine homogene Fließgeschwindigkeitsverteilung auf, was eine Absenkung der Selektivität und lokale Temperaturerhöhungen zur Folge haben kann, zum anderen erfordern hohe ohmsche Widerstände den Einsatz von Leitsalzen. Die Aufgabe, bei einem solchen Reaktor (1) eine Minimierung des Spannungsabfalls im Elektrolyten sowie über eine enge Verweilzeitverteilung eine bessere Optimierbarkeit zu erreichen, wird dadurch gelöst, daß der Kapillarspalt (4) mindestens einen Kanal (5) einer Höhe kleiner gleich 200 µm als Reaktionsraum aufweist. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Volumenstrom des Eduktstroms derart bemessen, daß die Strömung des Eduktstroms über die Länge des Kanals (5) einer Höhe kleiner gleich 200 µm laminar ist. Der Eduktstrom wird vorteilhaft in mehrere Teilströme aufgepalten. Vorteilhaft kann der Einsatz von Leitsalzen eingespart werden.



#### ***LEDIGLICH ZUR INFORMATION***

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

## Beschreibung

### Reaktor sowie Verfahren zur Durchführung elektrochemischer Umsetzungen

Die Erfindung betrifft einen Reaktor und ein Verfahren zur Durchführung elektrochemischer Umsetzungen gemäß des Oberbegriffs des Anspruchs 1 bzw. des Anspruchs 22.

Kapillarspalt-Zellen, bei denen der Elektrolyt parallel zur Oberfläche der eng beabstandeten Elektroden strömt, sind für den Einsatz bei organischen Synthesen in Lösungen mit kleiner elektrolytischer Leitfähigkeit bekannt. F. Beck und H. Guthke beschreiben in Chemie-Ingenieur-Technik, Heft 17, 1969, 41. Jahrgang, Seiten 943-950, eine Kapillarspalt-Zelle für die Acrylnitril-Elektrolyse. Zwischen den beiden kreisförmigen Elektroden befinden sich parallel zueinander angeordnete, kreisförmige Platten, die bipolar in Serie geschaltet sind. Durch radial angeordnete Streifen aus Polyesterfolie beträgt der Plattenabstand 125 µm. Die Reaktionsmischung durchströmt die horizontalen Kapillarspalten, rieselt an der Außenseite des Elektrodenstapels herab und wird einem Kühler zugeleitet.

In der DE-OS-25 55 958 wird eine Kapillarspaltzelle vorgestellt, bei der laminare Flußbedingungen zur Unterbindung der Rückdiffusion von Elektrolyseprodukten an die Gegenelektrode benutzt werden. Durch diese laminaren Strömungsbedingungen in Verbindung mit einer Anpassung von Volumenfluß und Stromfluß unter der Beschränkung auf mittlere Umsätze wird eine hohe Selektivität auch ohne die Verwendung eines Diaphragmas erreicht. Als Elektrolysezelle wird eine zylindrische Kapillarspaltzelle nach Beck verwendet.

Um die kontrollierte Diffusion bei gasentwickelnden elektrolytischen Reaktionen nicht zu stören, wird eine Rillen aufweisende Gegenelektrode vorgeschlagen, wobei der Grund der Rillen eine Isolierschicht aufweist.

Mit der aus zylindrischen Platten aufgebauten Kapillarspaltzelle nach Beck wird nur in Ebenen senkrecht zur Elektrodenoberfläche aufgrund der geringen Höhe

des Kapillarspalts (in der Regel < 1 mm) eine Laminarität der Strömung erreicht. Dies kann zur Vermeidung einer Rückdiffusion von Elektrolyseprodukten von der Elektrode zur Gegenelektrode ausreichend sein. In Ebenen parallel zur Elektrodenoberfläche wird jedoch aufgrund fehlenden seitlichen Führungen keine laminare Strömung und damit keine homogene Fließgeschwindigkeitsverteilung erreicht. Bei der Strömung des Edukts vom Mittelpunkt der kreisförmigen Platten radial nach außen vergrößert sich das dem Eduktstrom zur Verfügung stehende Volumen, was eine Abnahme der Fließgeschwindigkeit und ein Auftreten von Querströmungen zur Folge hat. In Bereichen mit deutlich langsamerer Fließgeschwindigkeit, sogenannten Totwasserbereichen, steigt die Verweilzeit von Edukten und Produkten gegenüber schneller fließenden Bereichen an, was zu einer Abnahme der Selektivität der Reaktion zur Folge haben kann. Aufgrund dieser inhomogenen Fließgeschwindigkeitsverteilung ist eine Optimierung im Hinblick auf die Selektivität und die Ausbeute einer Reaktion nur begrenzt möglich. Des weiteren kann in Bereichen mit verlangsamter Fließgeschwindigkeit aufgrund des verminderten Wärmeabtransports lokal eine Temperaturerhöhung erfolgen, die eine weitere Absenkung der Selektivität zur Folge haben kann.

In der DE-OL 20 22 696 wird eine Elektrolysezelle zur Herstellung von Adipinsäuredinitril beschrieben. Die Elektrolysezelle besteht aus einem oder mehreren Sätzen einer Anodenplatte, einer Kathodenplatte, einer zwischen beiden Platten angeordneten Membrane sowie aus zwischen jeweils einer Platte und der Membran ausgebildeten Kanälen. Die Kanäle weisen ein Umkehrteil zum mäanderförmigen Umleiten der Strömung auf, wobei das Umkehrteil außerhalb des das elektrische Feld aufweisenden Raumes zwischen Anode und Kathode angeordnet ist. Hierdurch wird ein Elektrolytkanal einer gesamten Länge erhalten, die wesentlich größer ist als die Länge einer Seite der Elektrode. Der Kanal wird durch ein Abstandsstück aus isolierendem Material gebildet und von oben und unten von der Membrane bzw. einer Elektrodenplatte begrenzt. Der Kanal hat eine Breite von 0,5 bis 50 cm und eine Höhe von 0,5 mm bis 5 mm.

Diese Elektrolysezelle weist gegenüber den zuvor beschriebenen Zellen aufgrund des Kanals die Möglichkeit auf, unter laminaren Strömungsbedingungen zu arbeiten. Jedoch liegen bei den angegebenen Werten für Breite und Höhe des Kanals, insbesondere in Verbindung mit den Umkehrteilen, nur in einem begrenzten Bereich des Volumenstroms laminare Strömungsbedingungen vor. Darüber hinaus erfordert auch diese Elektrolysezelle den Einsatz von Leitsalz zur Erniedrigung des ohmschen Widerstandes. Hiermit verbunden sind ohmsche Wärmeverluste und damit verbunden eine Absenkung der Selektivität und Ausbeute sowie eine aufwendige Abtrennung des Leitsalzes vom gewünschten Produkt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Reaktor der eingangs erwähnten Art aufzuzeigen, bei dem eine Minimierung des Spannungsabfalls im Elektrolyten ohne oder mit nur einem geringen Einsatz eines Leitsalzes möglich ist und bei dem eine enge Verweilzeitverteilung der Edukte und Produkte und damit eine hohe Optimierbarkeit der Reaktionsbedingungen im Hinblick auf Selektivität und Ausbeute vorliegt. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren der eingangs erwähnten Art zur Verfügung zu stellen, das die zuvor erwähnten Vorteile aufweist.

Die Aufgabe wird mit einem Reaktor nach Anspruch 1 gelöst, bei dem der Kapillarspalt, der die Elektroden voneinander trennt, mindestens einen Kanal einer Höhe kleiner gleich 200 µm als Reaktionsraum aufweist.

Der Kanal als seitliche Führung des Eduktstroms ermöglicht laminare Strömungsverhältnisse auch in Ebenen parallel zur Elektrodenoberfläche, während die alleinige obere und untere Begrenzung durch den Kapillarspalt gemäß der Kapillarspaltzelle nach Beck nur in Ebenen senkrecht zur Elektrodenoberfläche laminare Strömungsverhältnisse begünstigt. Durch die Wahl der Höhe des Kanals kleiner gleich 200 µm wird in einem weiten Volumenstrombereich über den gesamten Kanalquerschnitt laminare

Strömungsverhältnisse und damit eine homogene Fließgeschwindigkeitsverteilung im Kanal erreicht. Dies ermöglicht über große Wertebereiche der Volumenströme eine genaue und reproduzierbare Einstellbarkeit der Verweildauer der Edukte und Produkte. Damit wird eine Optimierbarkeit der Reaktionsparameter in weiten Bereichen im Hinblick auf höhere Selektivität und Ausbeute der betreffenden Reaktion erreicht.

Aufgrund der Höhe des Kanals und damit des Elektrodenabstandes kleiner gleich 200 µm überlappen sich die Diffusionsschichten der Anode und der Kathode, die für viele Elektrolytysysteme jeweils im Bereich von etwa 100 µm liegen. Hierdurch wird der Anteil des Elektrolyten am Gesamtwiderstand eliminiert. Der Gesamtwiderstand setzt sich damit im wesentlichen nur noch aus den Widerständen der Diffusionsgrenzschichten der Anode und der Kathode zusammen, so daß auch ohne Einsatz eines Leitsalzes oder mit nur geringen Mengen eines Leitsalzes ein geringer ohmscher Widerstand erreicht wird. Dies ist insbesondere bei Systemen mit kleiner elektrolytischer Leitfähigkeit, beispielsweise in der elektroorganischen Synthese, von entscheidendem Vorteil. Vorteilhaft können daher ohmsche Wärmeverluste und damit das Auftreten unerwünschter Neben- oder Folgereaktionen verminder werden. Zudem brauchen nur geringere Mengen an Leitsalz oder gar kein Leitsalz von der Produktlösung wieder abgetrennt werden. Insgesamt können daher elektrochemische Synthesen mit dem erfindungsgemäßen Reaktor wirtschaftlicher durchgeführt werden.

Bevorzugt weist der Kapillarspalt des Reaktors eine Höhe kleiner gleich 150 µm, besonders bevorzugt eine Höhe von 1 µm bis 100 µm auf. Diese besonders bevorzugte Ausführungsform ist insbesondere für elektroorganische Synthesen mit sehr kleiner elektrolytischer Leitfähigkeit von Vorteil.

Der Kapillarspalt kann auch mehrere Kanäle einer Höhe kleiner gleich 200 µm aufweisen. Um auch über die einzelnen Kanäle eine homogene Fließgeschwindigkeitsverteilung zu erreichen, weisen die Kanäle vorteilhaft

gleiche Abmessungen auf. Neben geradlinig verlaufenden Kanälen eignen sich auch bogen- oder mäanderförmig verlaufende Kanäle, wodurch im Vergleich zur Kanallänge eine kompakte Bauform des Reaktors erzielt werden kann.

Zur seitlichen Führung des Eduktstroms bzw. der Eduktströme eignen sich vorteilhaft Kanäle mit Breiten kleiner gleich 10 mm, bevorzugt von 5 µm bis 1 mm. Ebenfalls bevorzugt wird über die Länge des Kanals der Kanalquerschnitt beibehalten, so daß über die gesamte Kanallänge die gleiche Fließgeschwindigkeitsverteilung vorliegt.

Zur Einstellung laminarer Strömungsbedingungen weist der Kanal bzw. weisen die Kanäle vorteilhaft ein Verhältnis der Breite b zur Länge l kleiner als 1 : 5, bevorzugt kleiner als 1 : 50 auf.

Nach einer Ausführungsform ist in dem Kapillarspalt zwischen den Elektroden eine Isolierschicht angeordnet, die vorteilhaft an beide Elektrodenoberflächen grenzt. Die Isolierschicht weist zur Bildung des Kanals oder der Kanäle eine Ausnehmung bzw. mehrere Ausnehmungen auf. Jede Ausnehmung steht in Verbindung mit der Elektrode und der Gegenelektrode sowie Strukturen zur Eduktzuführung und Produktabführung.

Gemäß der bevorzugten Ausführungsform ist die Isolierschicht eine Isolierfolie, deren Dicke der des Kapillarspalts entspricht. Die Folie weist einen Schlitz oder mehrere Schlitze zur Bildung des Kanals bzw. der Kanäle auf.

Vorteilhaft weist mindestens eine Elektrode Strukturen in Form von Ausnehmungen auf, die eine Zu- und Abführung des Elektrolyten zu bzw. von dem Kanal dient. Diese Strukturen sind vorteilhaft derart bemessen, daß eine unter den Kanälen gleiche Fließgeschwindigkeitsverteilung erreicht werden kann.

Mindestens eine Elektrode weist im Bereich des Kanals oder der Kanäle des Kapillarspalts eine plane Oberfläche auf. Zur Erzielung einer auf der Elektrode und der Gegenelektrode verschiedenen Stromdichte kann es jedoch auch von Vorteil sein, daß mindestens eine Elektrode jeweils im Bereich des Kanals oder der Kanäle des Kapillarspalts eine Nut aufweist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist der Reaktionsraum des erfindungsgemäßen Reaktors als ungeteilte Elektrolysezelle ausgebildet.

Gemäß einer anderen Ausführungsform weist jedoch der Kapillarspalt zwischen den Elektroden ein Diaphragma auf. Zwischen dem Diaphragma und mindestens einer Elektrode befindet sich mindestens ein Kanal. Vorteilhaft weist jeder der beiden Räume zwischen dem Diaphragma und den beiden Elektroden mindestens einen als Reaktionsraum dienenden Kanal auf.

Vorteilhaft bildet das Diaphragma die Isolierschicht. Darüber hinaus ist es von Vorteil, wenn das Diaphragma zur Bildung des Kanals oder der Kanäle ein- oder beidseitig Nuten aufweist. Das Diaphragma wird hierzu vorteilhaft von einem einstückigen Mikrostrukturkörper aus einem ionenleitenden Polymer gebildet.

Um die Umsetzungstemperatur gezielt einstellen zu können, ist vorteilhaft mindestens ein Temperierelement, beispielsweise ein Wärmetauscher oder ein Peltierelement, mit mindestens einer Elektrode thermisch verbunden. Aufgrund der mit der elektrischen Leitfähigkeit verbundenen thermischen Leitfähigkeit sowie des Kontakts mit dem Elektrolyt ist eine Temperierung über die Elektrode von Vorteil. Aufgrund der kleinen Breite weisen die Kanäle ein hohes Oberflächen-Volumenverhältnis auf, was eine schnelle Wärmeübertragung ohne ein Auftreten von Bereichen mit stark unterschiedlicher Temperatur ermöglicht.

Besonders vorteilhaft ist mindestens eine Elektrode selbst als Temperierelement ausgebildet.

Der erfindungsgemäße Reaktor eignet sich besonders zur parallelen Durchführung elektrochemischer Umsetzungen. Hierzu weist ein Kapillarspalt mehrere Nuten auf oder/ und mehrere plattenförmige Elektroden sind im wesentlichen parallel zueinander angeordnet und von durch jeweils mindestens einen Kanal aufweisenden Kapillarspalt voneinander getrennt. In diesen Stapel von Elektroden sind vorteilhaft Temperierelemente integriert, beispielsweise derart, daß abwechselnd zwischen aufeinanderfolgenden Elektroden jeweils ein Kapillarspalt und jeweils ein Temperierelement angeordnet ist.

Nach einer Ausführungsform ist den beiden Seiten einer plattenförmigen Elektrode jeweils eine Gegenelektrode gegenüberliegend angeordnet.

Bevorzugt ist zwischen zwei Elektroden die keinen Kapillarspalt bilden ein Temperierelement angeordnet oder mindestens eine Elektrode als Temperierelement ausgebildet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Durchführung einer elektrochemischen Umsetzung in einem Reaktor wird der Eduktstrom durch mindestens einen im Kapillarspalt vorhandenen, als Reaktionsraum dienenden Kanal einer Höhe kleiner gleich 200 µm geleitet, wobei der Volumenstrom des Eduktstroms derart bemessen wird, daß die Strömung des Eduktstroms über die Länge des Kanals laminar ist. Der verwendete Reaktor weist mindestens eine Elektrode und eine Gegenelektrode auf, die durch einen Kapillarspalt voneinander getrennt sind.

Vorteilhaft ist neben dem Volumenstrom des Eduktstroms auch die Ausbildung des Kanals derart gewählt, daß die Strömung des Eduktstroms auch in einem großen Wertebereich des Volumenstroms über die Länge des Kanals laminar ist.

Nach einer Ausführungsform wird der Eduktstrom in mehrere Teilströme aufgespalten. Die Teilströme werden durch jeweils einen im Kapillarspalt vorhandenen, als Reaktionsraum dienenden Kanal einer Höhe kleiner gleich 200 µm geleitet. Der Volumenstrom des Eduktstroms wird derart bemessen, daß jeweils die Strömung der Teilströme laminar ist. Vorteilhaft werden die Abmessungen und Ausbildungen der Kanäle derart gewählt, daß die Volumenströme der Teilströme die gleiche Größe aufweisen. Dies kann durch gleiche Kanallängen bei gleichem Kanalquerschnitt erreicht werden.

Vorteilhaft werden nach diesem Verfahren elektrochemische Umsetzungen ohne Leitsalz durchgeführt, was durch Kanäle in einem Kapillarspalt einer Höhe kleiner gleich 200 µm, bevorzugt einer Höhe kleiner gleich 150 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 1 µm bis 100 µm, ermöglicht wird. Daher kann der Einsatz zum Teil teurer Leitsalze sowie deren aufwendige Abtrennung deutlich reduziert oder gar eingespart werden.

Gemäß dieses Verfahrens wird vorteilhaft mindestens ein erfindungsgemäßer Reaktor verwendet. Bei der Verwendung mehrerer Reaktoren werden diese bevorzugt fluidisch parallel geschaltet, so daß damit eine beliebige Erhöhung des Stoffumsatzes erreicht werden kann. Von entscheidendem Vorteil hierbei ist die Möglichkeit, die in einem einzelnen Reaktor optimierten Reaktionsparameter beibehalten zu können. Eine aufwendige und mit einem erheblichen Risiko verbundene Überführung des Verfahrens vom Labormaßstab in eine großtechnische Fertigung entfällt. Andererseits gestattet es schon ein einzelner Reaktor, elektrochemische Umsetzungen in kleinen Mengen, beispielsweise im Einsatz in der Wirkstoffforschung, durchzuführen.

Eine nach diesem Verfahren bevorzugte elektrochemische Umsetzung ist die Oxidation von in 4-Stellung substituiertem Methylbenzol zu Benzaldehyd oder Benzaldehydacetal unter Beibehaltung des Substituenten in 4-Stellung. Diese Benzaldehyde bzw. Benzaldehydacetale, die nach bekannten Verfahren

ineinander umzuwandeln sind, stellen Vorprodukte für Wirkstoffe, Riech- und Aromastoffe dar. Eine besonders bevorzugte Umsetzung ist hierbei die Oxidation von 4-Methoxymethylbenzol zu 4-Methoxybenzaldehyd in Gegenwart von Methanol als Lösungsmittel und Kaliumfluorid als Leitsalz mit einer Konzentration von 0 bis 0,1 mol/l.

Der erfindungsgemäße Reaktor sowie das Verfahren eignen sich zur Durchführung von elektrochemischen Umsetzungen, insbesondere organischer Verbindungen, wobei aufgrund der in dem als Reaktionsraum dienenden Kanal vorherrschenden laminaren Strömungsverhältnissen eine enge Verweilzeitverteilung erreicht wird und damit die Reaktionsbedingungen sehr präzise optimierbar sind. Damit kann eine Steigerung der Selektivität und der Ausbeute elektrochemischer Umsetzungen erzielt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von in Figuren schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1a Elektrode und Gegenelektrode sowie eine einen Schlitz aufweisende Isolierfolie in perspektivischer Darstellung,

Fig. 1b den Reaktor nach Fig. 1a im Querschnitt von der Seite,

Fig. 2a Elektrode und Gegenelektrode sowie eine mehrere Schlitze aufweisende Isolierfolie in perspektivischer Darstellung,

Fig. 2b den Reaktor nach Fig. 2a im Querschnitt von der Seite, geschnitten im Bereich der Kanäle,

Fig. 2c den Reaktor nach Fig. 2a im Querschnitt von der Seite, geschnitten im Bereich der Fluidzuführung,

Fig. 3 einen Reaktor mit Nuten aufweisender Elektrode im Querschnitt von der Seite,

Fig. 4 einen Reaktor mit mehreren, parallel zueinander angeordneten Elektroden im Querschnitt von der Seite,

Fig. 5 einen Reaktor mit zwischen zwei Isolierfolien angeordnetem Diaphragma im Querschnitt von der Seite,

Fig. 6 einen Reaktor mit Isolierfolie, Diaphragma und einer Nuten aufweisenden Elektrode im Querschnitt von der Seite,

Fig. 7 einen Reaktor mit Diaphragma und zwei, Nuten aufweisenden Elektroden im Querschnitt von der Seite,

Fig. 8 einen Reaktor mit beidseitig Nuten aufweisendem Diaphragma im Querschnitt von der Seite.

Der in Fig. 1a und 1b schematisch dargestellte Reaktor 1 weist eine Elektrode 2 und eine Gegenelektrode 3 auf, die jeweils als Platte mit planer Oberfläche ausgebildet und parallel zueinander, nur von einem Kapillarspalt 4 getrennt, angeordnet sind. In Fig. 1a sind die Komponenten des Reaktors getrennt voneinander perspektivisch dargestellt. In dem Kapillarspalt 4 ist eine Isolierfolie 6 angeordnet, die gleichzeitig als Abstandshalter der beiden Elektroden 2, 3 dient. Die Folie weist zwei Bohrungen 8, 8' auf, die durch einen zu beiden Seiten der Folie 6 hin offenen Schlitz 7 miteinander verbunden sind. Der Schlitz 7 wird durch die beiden Elektroden 2, 3 abgedeckt und bildet damit einen Kanal 5 aus. Die Fluidzuführung wird über eine Bohrung 9 in der Elektrode 3 und die Fluidabführung über eine Bohrung 9' in der Elektrode 2 ermöglicht, wobei die Bohrungen 9, 9' jeweils mit den Bohrungen 8' bzw. 8 der Isolierfolie 6 in Verbindung stehen.

Ein durch den Kanal 5 geleiteter Eduktstrom bildet sich dadurch laminar aus, daß dieser eine Begrenzung nicht nur in der Höhe  $h$ , mit  $h$  kleiner gleich 200  $\mu\text{m}$ , durch die beiden Elektroden 2, 3, sondern auch in der Breite  $b$  über die Seitenwände des Schlitzes 7 der Isolierfolie 6 erfährt. Der Reaktionsraum weist durch die Kanalstruktur keine Bereiche auf, in denen Querströmungen oder Totwasserbereiche auftreten. Die Verweildauer eines durch den Kanal geleiteten Edukts kann damit genau eingestellt werden.

Der in den Figuren 2a bis 2c schematisch dargestellte Reaktor 21 weist zwischen dem Elektrodenpaar 22, 23 einen Kapillarspalt 24 auf, in dem drei Kanäle 25, 25', 25" als Reaktionsräume angeordnet sind. Die Kanäle sind als Schlitzes 27, 27', 27" in eine zwischen den Elektroden 22, 23 befindlichen Isolierfolie 26 eingebracht. Die Kanäle 25, 25', 25" stehen seitlich untereinander fluidisch nicht in Verbindung. Für die Fluidzuführung und -abführung sind in der unteren Elektrode 23 nutenartige Strukturen 30 bzw. 31 sowie mit diesen in Verbindung stehende Bohrungen 29 bzw. 29' vorgesehen. Der Reaktor ist in Fig. 2c im Bereich der Bohrung 29' und der Struktur 31 im Querschnitt von der Seite dargestellt. Die Struktur 31 dient als Sammler der aus den Kanälen 25, 25', 25" fließenden Teilströme und führt diese der Bohrung 29' zu.

Diese Ausführungsform ermöglicht es, zwischen zwei Elektroden eine Vielzahl von kanalartigen Reaktionsräumen vorzusehen. Der zur Verfügung stehende Reaktionsraum ist damit nur geringfügig kleiner als bei bekannten Reaktoren, deren Kapillarspalt komplett als Reaktionsraum dient. Jedoch ermöglichen erst die Kanäle einer Höhe kleiner gleich 200  $\mu\text{m}$  laminare Strömungsbedingungen bei deutlich verringertem ohmschen Widerstand und damit eine bessere Optimierbarkeit der Reaktionsparameter.

Der Reaktor 21' nach Fig. 3 weist im Gegensatz zu den Reaktoren nach den vorhergehenden Figuren eine Gegenelektrode 23 auf, die mit Nuten 35, 35', 35" versehen ist. Elektrode 22 und Gegenelektrode 23 sind auch hier durch eine Schlitzes 27, 27', 27" aufweisende Isolierfolie 26 voneinander getrennt. Die

## 12

hierdurch gebildeten Kanäle 25, 25', 25" einer Höhe kleiner gleich 200 µm werden nach unten durch die Nuten 35, 35', 35" begrenzt. Damit weist jeder als Reaktionsraum dienende Kanal 25, 25', 25" eine von der Oberfläche der Elektrode 22 größere Oberfläche der Gegenelektrode auf. Die hiermit erreichbare unterschiedliche Stromdichte auf der Elektrode 22 und der Gegenelektrode 23 kann gezielt beispielsweise zur Vermeidung von Nebenreaktionen an der Elektrode eingesetzt werden. Des weiteren weist der Reaktor 21' ein auf der Elektrode 22 angeordnetes und mit ihr thermisch verbundenes Temperierelement 36 auf. Durch die Bohrungen 37 kann ein Heiz- oder Kühlmedium geleitet werden.

Eine kompakte Bauform des Reaktors kann besonders dadurch erzielt werden, daß mehrere plattenförmige Elektroden, jeweils von einem mindestens einen Kanal einer Höhe kleiner gleich 200 µm aufweisenden Kapillarspalt voneinander getrennt, parallel zueinander angeordnet werden. Ein Ausführungsbeispiel hierzu ist in Fig. 4 schematisch dargestellt. Zwischen vier Elektroden 42, 43, 42', 43' befinden sich drei Kapillarspalte 44, 44', 44", die jeweils Kanäle 45, 45', 45"; 46, 46', 46" bzw. 47, 47', 47" aufweisen. Als Elektroden 43, 42' dienen dünne Platten, deren beide Seiten als Elektrodenoberfläche dienen. Die mittlere Elektrode 43 und die untere Elektrode 43' sind als Gegenelektroden zu den beiden Elektroden 42, 42' bzw. zu der Elektrode 42' geschaltet. Es ist jedoch auch möglich, die mittleren Elektroden 43, 42' bipolar zu schalten, wobei nur die beiden äußeren Elektroden 42, 43' als Elektrode bzw. Gegenelektrode bestromt werden.

Während in den vorhergehenden Figuren Ausführungsbeispiele mit ungeteilten Reaktionsräumen dargestellt sind, beziehen sich die nachfolgenden Figuren auf Ausführungsbeispiele mit durch ein Diaphragma geteilten Reaktionsräumen.

Der Reaktor 51 nach Fig. 5 weist zwischen den Elektroden 52, 53 einen Kapillarspalt 54 auf, in dem zur Trennung der Reaktionsräume eine

ionenleitende Folie als Diaphragma 59 angeordnet ist. Zwischen dem Diaphragma 59 und jeweils einer Elektrode 52 bzw. 53 befindet sich eine geschlitzte Folie 57 bzw. 58. Damit liegen beidseitig des Diaphragmas 59 Kanäle 55, 55' sowie 56, 56', jeweils einer Höhe kleiner gleich 200 µm, als Reaktionsräume vor, wobei jeweils zwei Kanäle 55, 56 und 55', 56' gegenüberliegend, nur vom Diaphragma 59 getrennt, angeordnet sind.

Gemäß des Reaktors 61 nach Fig. 6 werden die Kanäle 66, 66' zwischen dem Diaphragma 69 und der unteren Elektrode 63 durch Nuten in der Elektrodenoberfläche gebildet. Die Kanäle 65, 65' zwischen dem Diaphragma 69 und der oberen Elektrode 62 werden durch Schlitze in der Isolierfolie 67 gebildet. In dem Kapillarspalt 64 zwischen den beiden Elektroden 62, 63 ist die Isolierfolie 67 sowie das Diaphragma 69 angeordnet.

Ein Reaktor 71, der in dem Kapillarspalt 74 zwischen den beiden Elektroden 72, 73 nur ein Diaphragma 79 aufweist, ist in Fig. 7 schematisch dargestellt. Zur Bildung von Kanälen 75, 75' und 76, 76' sind in den Oberflächen der Elektroden 72 bzw. 73 Nuten vorgesehen. In dem Bereich der Stege zwischen den Nuten dient das Diaphragma als Isolierschicht zwischen den Elektroden 72, 73.

Es ist jedoch auch möglich, in dem Kapillarspalt 84 zwischen den Elektroden 82, 83 einen einstückigen Körper 89 vorzusehen, der sowohl als Diaphragma als auch als Körper mit Nuten zur Bildung von Kanälen 85, 85', 86, 86' einer Höhe kleiner gleich 200 µm dient (Fig. 8). Damit wird ein sehr einfacher Aufbau des Reaktors 81 aus plattenartigen Elektroden 82, 83 mit einem beispielsweise im Spritzgußverfahren oder durch Prägen hergestellten, mikrostrukturierten Körper 89, beispielsweise aus einem ionenleitenden Polymer, ermöglicht. Dieser schichtartige, modulare Aufbau gestattet eine kostengünstige Fertigung und Wartung des Reaktors.

## Verfahrensbeispiel

Im folgenden werden anhand der elektrochemischen Oxidation von 4-Methoxymethylbenzol zu 4-Methoxybenzaldehyd die Ergebnisse von zwei Umsetzungen in zwei unterschiedlichen erfindungsgemäßen Reaktoren mit Kanälen einer Höhe von 75 µm bzw. 25 µm sowie zum Vergleich ein veröffentlichtes, mit einem herkömmlichen Reaktor mit einem Kapillarspalt von 500 µm erhaltenes Ergebnis angeführt.

In dem ersten erfindungsgemäßen Reaktor mit einem Kapillarspalt der Höhe  $h=75\text{ }\mu\text{m}$  zwischen zwei ebenen, plattenartigen Elektroden, wobei die Kathode aus Edelstahl und die Anode aus Glaskohlenstoff bestand, befand sich eine geschlitzte Isolierfolie aus Polyimid der Dicke 75 µm. Die parallel angeordneten, geradlinigen Schlitze wiesen eine Breite  $b=250\text{ }\mu\text{m}$  und eine Länge  $l=45\text{ mm}$  auf. Die Fluidzuführung und -abführung erfolgte über Strukturen in den Elektroden. Die Wärmeabfuhr erfolgte über das Gehäuse des Reaktors.

Der zweite erfindungsgemäße Reaktor unterschiede sich vom ersten Reaktor durch die Höhe des Kapillarspaltes von  $h=25\text{ }\mu\text{m}$ , die Breite der Kanäle  $b=800\text{ }\mu\text{m}$  sowie durch deren Länge  $l=64\text{ mm}$ .

Gemäß der ersten Umsetzung in dem ersten Reaktor wurde eine 0,1 mol/l Lösung von 4-Methoxymethylbenzol in Methanol, die 0,1 mol/l Kaliumfluorid als Leitsalz enthielt, mit einem Volumenstrom von 0,1 ml/min je Kanal geleitet. Die angelegte Zellspannung zwischen den Elektroden betrug 4 bis 10 V bei einer Stromdichte von 79 mA/ cm<sup>2</sup>. Die zweite Umsetzung mit dem zweiten Reaktor wurde mit einer 2,0 mol/l Lösung von 4-Methoxymethylbenzol in Methanol, die nur 0,01 mol/l Kaliumfluorid als Leitsalz enthielt, bei sonst gleichen Reaktionsparametern durchgeführt.

Der Gehalt der aus den Kanälen strömenden Lösung an dem Edukt und den Produkten (4-Methoxybenzaldehyd und 4-Methoxybenzaldehyddimethylacetal)

wurde mittels HPLC untersucht. Die in Abhängigkeit von der Reaktions-temperatur aus den Meßwerten berechneten Werte für die Umsetzung bezogen auf das Edukt und für die Selektivität der Reaktion und die Ausbeute bezogen auf die Produkte sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Der in Tab. 1 aufgeführte Vergleichswert wurde der DE-OS 28 48 397 entnommen und bezieht sich auf die gleiche Reaktion, jedoch durchgeführt in einem herkömmlichen Reaktor mit einem Kapillarspalt von 500 µm zwischen den aus Graphit bestehenden Elektroden. Der Eduktstrom enthielt eine 0,7 mol/l Lösung von 4-Methoxymethylbenzol in Methanol, die 0,1 mol/l Kaliumfluorid aufwies. Die Produktlösung wurde destillativ aufgearbeitet. Die Werte für die Umsetzung und die Selektivität wurden aus den angegebenen Werten berechnet.

Nr.	Temperatur	Umsetzung	Selektivität	Ausbeute
1	20 °C	96,8 %	98,8 %	95,6 %
2	50-60°C	94,5 %	89,7 %	73,2 %
<b>Vergleich</b>	24-25°C	ca. 98 %	ca. 59 %	57,7 %

**Tab. 1** Elektrochemische Umsetzung von 4-Methoxymethylbenzol.

Aus dem Vergleich der Werte zu den Positionen 1 und 2 mit denen des Vergleichsversuchs ist offensichtlich, daß mit dem erfindungsgemäßem Verfahren unter Einsatz des erfindungsgemäßem Reaktors gegenüber bekannten Verfahren unter Verwendung herkömmlicher Reaktoren eine beträchtliche Steigerung der Selektivität von 59 % auf fast 99 % bzw. 90 % erreicht werden konnte.

Das erfindungsgemäße Verfahren sowie der beschriebene Reaktor sind besonders vorteilhaft auch für alle in der DE-OS 28 48 397 erwähnten elektrochemischen Umsetzungen geeignet.

**16**  
**Bezugszeichenliste**

- 1 Reaktor
- 2 Elektrode
- 3 Gegenelektrode
- 4 Kapillarspalt
- 5 Kanal
- 6 Isolierfolie
- 7 Schlitz
- 8, 8' Bohrung
- 9, 9' Bohrung
- 21, 21' Reaktor
- 22 Elektrode
- 23 Gegenelektrode
- 24 Kapillarspalt
- 25, 25', 25" Kanal
- 26 Isolierfolie
- 27, 27', 27" Schlitz
- 29, 29' Bohrung
- 30 Zuführungsverteiler
- 31 Abführungsverteiler
- 35, 35', 35" Nut
- 36 Temperierelement
- 37 Bohrung
- 41 Reaktor
- 42, 42' Elektrode
- 43, 43' Gegenelektrode
- 44, 44', 44" Kapillarspalt
- 45, 45', 45" Kanal
- 46, 46', 46" Kanal
- 47, 47', 47" Kanal
- 48, 48' elektrische Zuleitungen
- 51 Reaktor

52 Elektrode  
53 Gegenelektrode  
54 Kapillarspalt  
55, 55' Kanal  
56, 56' Kanal  
57 Isolierfolie  
58 Isolierfolie  
59 Diaphragma  
61 Reaktor  
62 Elektrode  
63 Elektrode  
64 Kapillarspalt  
65, 65' Kanal  
66, 66' Kanal  
67 Isolierfolie  
69 Diaphragma  
71 Reaktor  
72 Elektrode  
73 Gegenelektrode  
74 Kapillarspalt  
75, 75' Kanal  
76, 76' Kanal  
79 Diaphragma  
81 Reaktor  
82 Elektrode  
83 Gegenelektrode  
84 Kapillarspalt  
85, 85' Nut  
86, 86' Nut  
89 mikrostrukturierter Körper

**18**  
**Patentansprüche**

1. Reaktor zur Durchführung elektrochemischer Umsetzungen mit mindestens einer Elektrode und einer Gegenelektrode, wobei die Elektroden durch einen Kapillarspalt voneinander getrennt sind,

**dadurch gekennzeichnet, daß**

der Kapillarspalt mindestens einen Kanal einer Höhe kleiner gleich 200 µm als Reaktionsraum aufweist.

2. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kapillarspalt mehrere Kanäle einer Höhe kleiner gleich 200 µm aufweist.
3. Reaktor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Kapillarspalt eine Höhe von 1 µm bis 100 µm aufweist.
4. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kanal bzw. die Kanäle jeweils geradlinig oder mäanderförmig verlaufen.
5. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kanal bzw. die Kanäle eine Breite b kleiner gleich 10 mm aufweisen.
6. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kanal bzw. die Kanäle eine Breite b von 5 µm bis 1 mm aufweisen.

7. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Breite b zur Länge l des Kanals bzw. der Kanäle kleiner als 1 : 5 beträgt.
8. Reaktor nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Breite b zur Länge l kleiner als 1 : 50 beträgt.
9. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt des Kanals bzw. der Kanäle über die Kanallänge im wesentlichen gleich ist.
10. Reaktor nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Kapillarspalt zwischen den Elektroden eine Isolierschicht angeordnet ist, die zur Bildung des Kanals bzw. der Kanäle eine Ausnehmung bzw. mehrere Ausnehmungen aufweist.
11. Reaktor nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierschicht eine Isolierfolie ist, die zur Bildung des Kanals bzw. der Kanäle einen Schlitz bzw. mehrere Schlitze aufweist.
12. Reaktor nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elektrode Ausnehmungen zur Fluidzuführung und/ oder Fluidabführung aufweist.

## 20

13. Reaktor nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elektrode im Bereich des Kanals bzw. der Kanäle des Kapillarspalts eine plane Oberfläche aufweist.
14. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elektrode jeweils im Bereich des Kanals bzw. der Kanäle des Kapillarspalts eine Nut aufweist.
15. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kapillarspalt zwischen den Elektroden ein Diaphragma aufweist, wobei zwischen dem Diaphragma und mindestens einer Elektrode mindestens ein Kanal einer Höhe kleiner gleich 200 µm vorhanden ist.
16. Reaktor nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma eine Isolierschicht bildet.
17. Reaktor nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma zur Bildung des Kanals oder der Kanäle eine Nut bzw. Nuten aufweist.
18. Reaktor nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Temperierelement mit mindestens einer Elektrode thermisch verbunden ist.

## 21

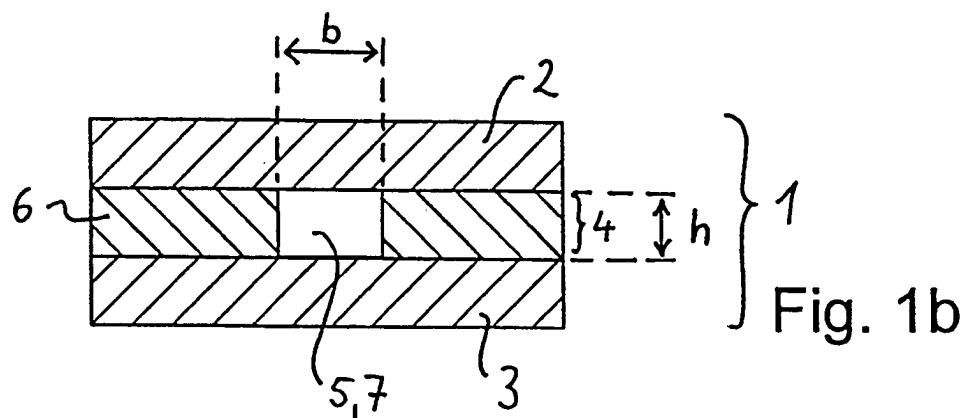
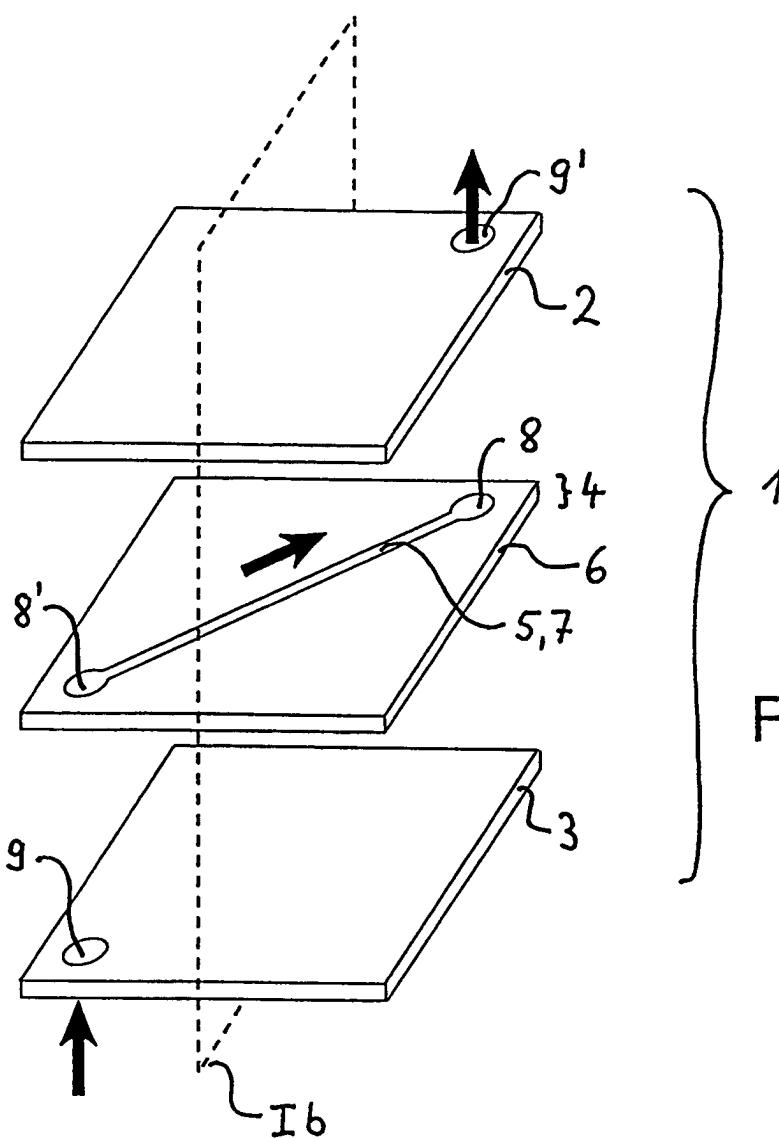
19. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elektrode als Temperierelement ausgebildet ist.
20. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch mehrere plattenförmige, im wesentlichen parallel zueinander angeordnete Elektroden.
21. Reaktor nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß den beiden Seiten einer plattenförmigen Elektrode jeweils eine Gegenelektrode gegenüberliegend angeordnet ist.
22. Verfahren zur Durchführung einer elektrochemischen Umsetzung mindestens eines in einem Eduktstrom enthaltenen Edukts in einem Reaktor mit mindestens einer Elektrode und einer Gegenelektrode, wobei die Elektroden durch einen Kapillarspalt voneinander getrennt sind,

**dadurch gekennzeichnet, daß**

der Eduktstrom durch mindestens einen im Kapillarspalt vorhandenen, als Reaktionsraum dienenden Kanal einer Höhe kleiner gleich 200 µm geleitet wird, wobei der Volumenstrom des Eduktstroms derart bemessen wird, daß die Strömung des Eduktstroms über die Länge des Kanals laminar ist.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Eduktstrom in mehrere Teilströme aufgespalten wird, wobei die Teilströme durch jeweils einen im Kapillarspalt vorhandenen, als Reaktionsraum dienenden Kanal einer Höhe kleiner gleich 200 µm geleitet werden, wobei der Volumenstrom des Eduktstroms derart bemessen wird, daß jeweils die — Strömung der Teilströme laminar ist.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 21 verwendet wird, oder daß mehrere fluidisch parallel geschaltete Reaktoren nach einem der Ansprüche 1 bis 21 verwendet werden.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Edukt ein in 4-Stellung substituiertes Methylbenzol ist, das elektrochemisch zu in 4-Stellung substituiertem Benzaldehyd oder Benzaldehydacet al oxidiert wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Edukt 4-Methoxymethylbenzol ist, das in Gegenwart von Methanol als Lösungsmittel und Kaliumfluorid mit einer Konzentration von 0 bis 0,1 mol/l zu 4-Methoxybenzaldehyd oxidiert wird.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Eduktstrom kein Leitsalz aufweist.

1/4



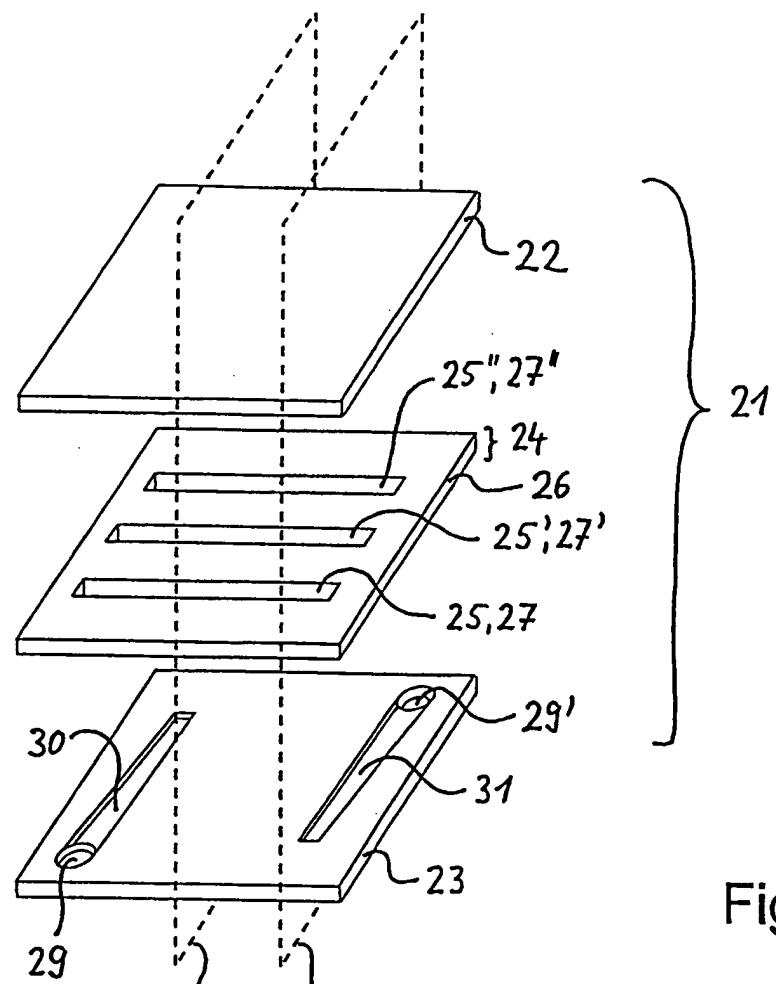


Fig. 2a

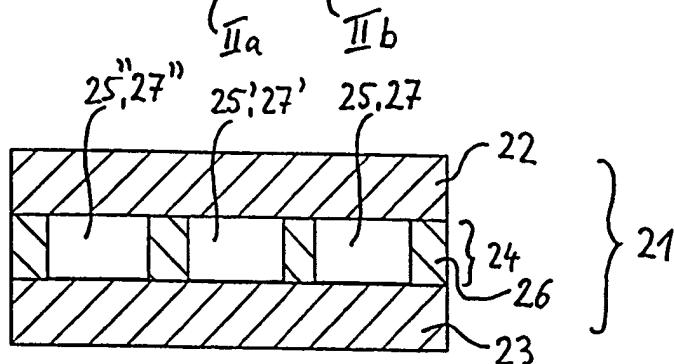


Fig. 2b

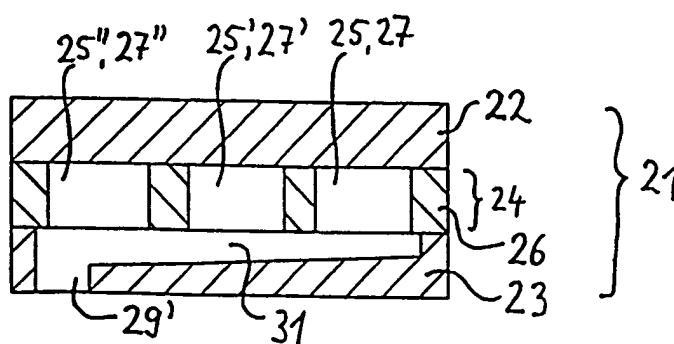


Fig. 2c

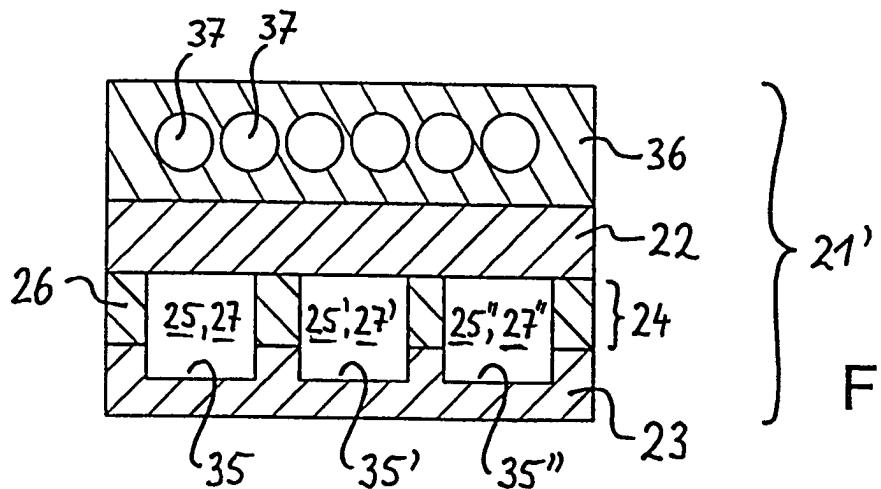


Fig. 3

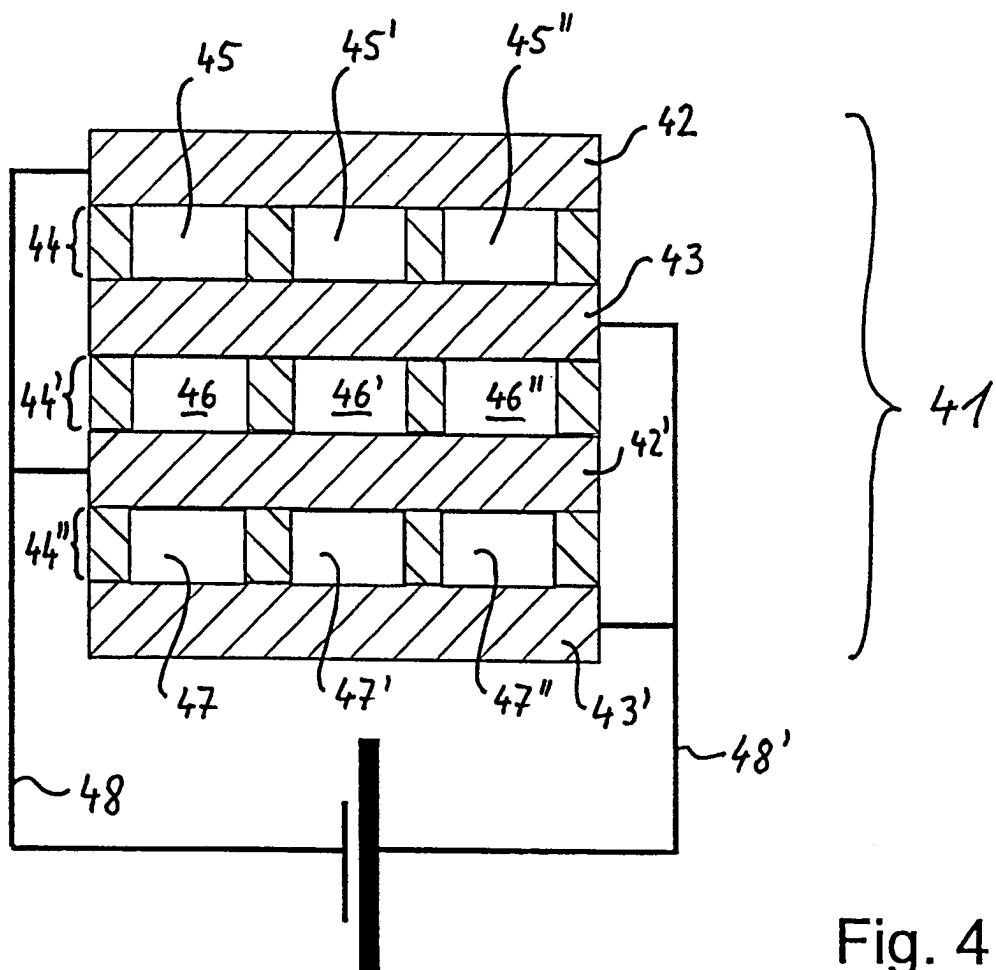
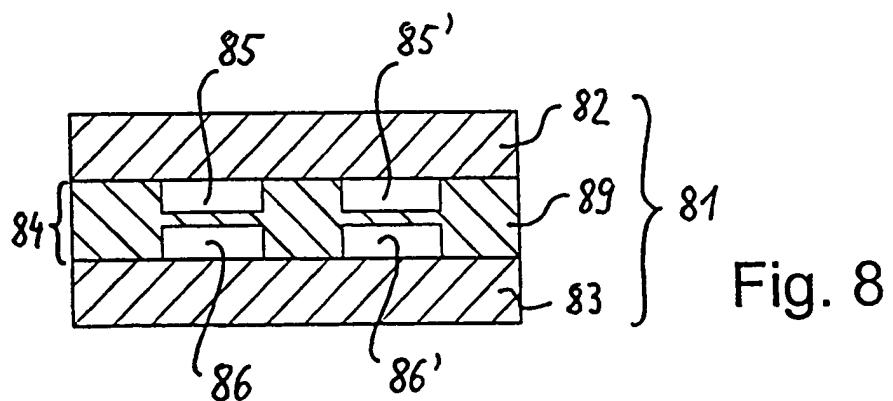
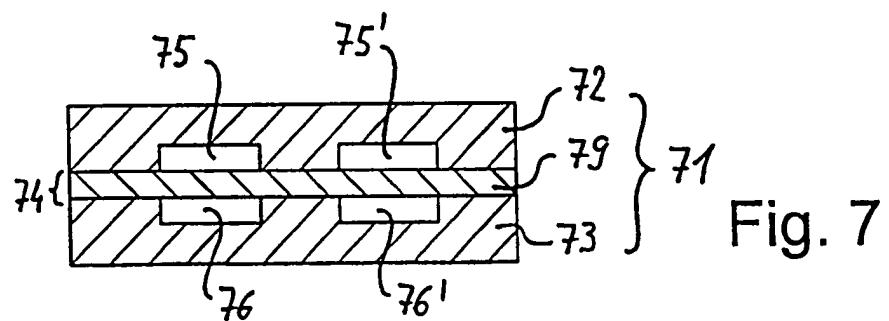
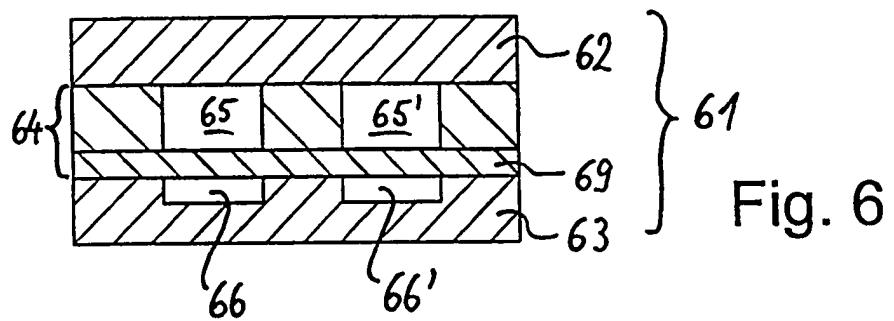
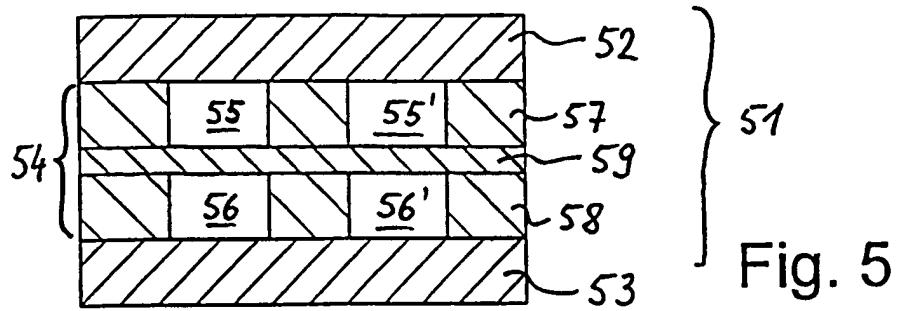


Fig. 4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/EP 99/06684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C25B9/00 C25B3/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 25 02 840 A (BASF AG.) 29 July 1976 (1976-07-29) page 2, line 1 - line 20 page 2, line 25 - line 27 page 4; example B figures 1,5 ---	1,2,4,9, 13,20,21
A	FR 2 298 615 A (BASF AG.) 20 August 1976 (1976-08-20) page 1, line 31 - line 38 page 2, line 32 -page 3, line 7 figure 4 ---	1
A	US 4 406 768 A (C. J. H. KING) 27 September 1983 (1983-09-27) column 3, line 4 - line 20 figure 1 ---	1
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  3 February 2000		Date of mailing of the international search report  11/02/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Groseiller, P

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**In **nternational Application No**  
**PCT/EP 99/06684****C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 582 192 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 9 February 1994 (1994-02-09) page 16 -page 18; claims 1-11 figures 2,5 -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No  
PCT/EP 99/06684

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 2502840	A 29-07-1976	NONE		
FR 2298615	A 20-08-1976	DE 2502167 A	22-07-1976	
		BE 837649 A	16-07-1976	
		CA 1065797 A	06-11-1979	
		CH 599355 A	31-05-1978	
		GB 1526341 A	27-09-1978	—
		IT 1051934 B	20-05-1981	
		JP 51097581 A	27-08-1976	
		NL 7600381 A	23-07-1976	
		NO 754033 A	22-07-1976	
		SE 7600490 A	22-07-1976	
		US 4048047 A	13-09-1977	
US 4406768	A 27-09-1983	NONE		
EP 582192	A 09-02-1994	US 5322597 A	21-06-1994	
		CN 1086551 A	11-05-1994	
		DE 69313382 D	02-10-1997	
		DE 69313382 T	02-01-1998	
		JP 6173059 A	21-06-1994	
		ZA 9304848 A	06-01-1995	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06684

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C25B9/00 C25B3/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C25B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 25 02 840 A (BASF AG.) 29. Juli 1976 (1976-07-29) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 20 Seite 2, Zeile 25 - Zeile 27 Seite 4; Beispiel B Abbildungen 1,5 ---	1,2,4,9, 13,20,21
A	FR 2 298 615 A (BASF AG.) 20. August 1976 (1976-08-20) Seite 1, Zeile 31 - Zeile 38 Seite 2, Zeile 32 -Seite 3, Zeile 7 Abbildung 4 ---	1
A	US 4 406 768 A (C. J. H. KING) 27. September 1983 (1983-09-27) Spalte 3, Zeile 4 - Zeile 20 Abbildung 1 ---	1
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

3. Februar 2000

11/02/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Groseiller, P

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 99/06684**C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 582 192 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 9. Februar 1994 (1994-02-09) Seite 16 -Seite 18; Ansprüche 1-11 Abbildungen 2,5 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06684

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2502840	A	29-07-1976	KEINE		
FR 2298615	A	20-08-1976	DE	2502167 A	22-07-1976
			BE	837649 A	16-07-1976
			CA	1065797 A	06-11-1979
			CH	599355 A	31-05-1978
			GB	1526341 A	27-09-1978
			IT	1051934 B	20-05-1981
			JP	51097581 A	27-08-1976
			NL	7600381 A	23-07-1976
			NO	754033 A	22-07-1976
			SE	7600490 A	22-07-1976
			US	4048047 A	13-09-1977
US 4406768	A	27-09-1983	KEINE		
EP 582192	A	09-02-1994	US	5322597 A	21-06-1994
			CN	1086551 A	11-05-1994
			DE	69313382 D	02-10-1997
			DE	69313382 T	02-01-1998
			JP	6173059 A	21-06-1994
			ZA	9304848 A	06-01-1995